

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-086673

(43)Date of publication of application : 21.04.1987

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 60-227546

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 11.10.1985

(72)Inventor : GOTO FUMIO  
ABE KATSUJI

### (54) ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To secure such an electrolyte that improves charge and discharge coulomb efficiency and life capacity in a lithic negative electrode, by adding a specific organic compound to the electrolyte in which lithic salt is dissolved by an organic solvent.

CONSTITUTION: An organic compound having a benzene ring and a carbonyl group in a molecule simultaneously is added to a solution having lithic salt dissolved in an organic solvent. As for the organic compound, diphenyl carbonate, benzophenone, phenyl benzoate, 9-fluonorene, dibenzyl ketone, 3-phenyl acetylacetone, dibenzoylmethane, benzyl, 4-benzoylbiphenyl are used, or one or more than two kinds among derivatives having a substituent in these benzene rings are used. The substituent consists of methyl, ethyl, propyl, butyl, methoxyl, ethoxyl, propoxyl and butoxyl groups, etc., adding content should be set to a range of 0.005□1.0mol/l.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

A-8424-5H

⑬ 公開 昭和62年(1987)4月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 リチウム二次電池用電解液

⑮ 特 願 昭60-227546

⑯ 出 願 昭60(1985)10月11日

⑰ 発 明 者 後 藤 文 夫 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内⑱ 発 明 者 阿 部 勝 司 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内⑲ 出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
所

⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 祥泰 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

リチウム二次電池用電解液

## 2. 特許請求の範囲

(1) 有機溶媒にリチウム塩を溶解させた溶液に、ベンゼン環とカルボニル基とを同時に分子内に有する有機化合物を添加して成ることを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

(2) 上記有機化合物は、炭酸ジフェニル、ベンゾフェノン、安息香酸フェニル、9-フルオレン、ジベンジルケトン、3-フェニルアセチルアセトン、ジベンゾイルメタン、ベンジル、4-ベンゾイルビフェニル、あるいはこれらのベンゼン環に置換基を有する誘導体のうちの1種または2種以上である特許請求の範囲第(1)項記載のリチウム二次電池用電解液。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、リチウムを負極活物質とするリチウム二次電池に用いる電解液に関するものである。

## (従来技術)

リチウムを負極活物質として用いる電池は、高パワー・高エネルギー密度を有するものとして期待されている。しかし、このリチウム負極は二酸化マンガンをフッ化カーボンなどを正極とした一次電池への適用には成功しているものの、二次電池へ適用した場合、充放電のクーロン効率が低いということが問題になっている。この充放電のクーロン効率が低い原因には次のようなことが考えられる。

ひとつには、リチウム負極を充電した時に生ずる電析リチウムが非常に活性であり、これが電解液と反応して負極表面に不活性な被膜を形成し、負極を不働態化してしまうことである。また、この被膜は均一ではなく、部分的に不完全であるため充放電の繰り返しによってスポンジ状リチウムの生長核となる。このスポンジ状リチウムが生長

すると、両極間にあるセパレータを貫通し、両極を短絡させてしまう。

上記のような要因を取り除く方法として、従来から次のような提案がなされている。

負極基板としてアルミニウムを用いる方法である。アルミニウム上にリチウムが析出すると、合金化しながら、リチウムがアルミニウム中へ浸透していくため、電析リチウムと電解液との反応が抑制されて、不働態化膜の形成を防止しようとするものである。しかし、この方法では、合金化により、リチウム負極の電位が正極側にシフトし、電池の起電力が低下し、しかも充放電の繰り返しによりアルミニウム基板が粉末化してしまう。

また、プロピレンカーボネート等の高誘電性・高安定性のある溶媒にエーテル等の溶媒を混合し、電解液の電導率を高めると同時にリチウムに対する反応性を下げようとする方法がある（特開昭59-8279号）。しかし、この方法では、クーロン効率や寿命性能の向上に対する効果が非常に小さい。

浸漬して構成されるものである。正極としては、三酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )や五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )等の酸化物、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )やセレン化ニオブ( $\text{NbSe}_3$ )等のカルコゲン化合物、ポリアセチレンやポリピロール等の導電性高分子、あるいはカーボン等充放電可能な電極であればいかなるものでもよい。また、その他の電池構成部品もリチウム電池として一般的に使用可能なものであればよい。

本発明の電解液は、リチウム負極が水溶液と反応するため、非水電解液でなければならない。非水電解液に用いられる有機溶媒は、一般的に電解液に用いられるものであればいかなるものでもよい。例えば、プロピレンカーボネート、スルホラン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン等が挙げられ、それらのうちの1種または2種以上を使用する。

更に、他の方法として、電解液にエチレングリコールを添加して、リチウムと電解液との反応やリチウムの析出形態を変化させようとするのが提案されている（特開昭59-130073号）。しかし、この場合にも上記添加剤が負極全体にわたって均一な作用を呈さないため、十分な効果は発揮されていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、上記従来技術の問題点を鑑みなされたものであり、リチウム負極の充放電クーロン効率及び寿命性能を向上させるリチウム二次電池用電解液を提供しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明のリチウム二次電池用電解液は、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた溶液に、ベンゼン環とカルボニル基とを同時に分子内に有する有機化合物を添加して成ることを特徴とするものである。

リチウム二次電池は、本発明の電解液が含まれる電槽中にリチウムあるいはリチウム合金から成る負極及び充放電可能な正極を一部あるいは全部

リチウム塩は、上記有機溶媒に溶解して、電解液に電導性を与える支持電解質であり、一般的にこの種の支持電解質として用いられているものでよい。例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 等が挙げられ、それらのうちの1種または2種以上を使用する。

該リチウム塩の有機溶媒への溶解量は、有機溶媒1モルに対して0.01～2モルの範囲で溶解させるのが望ましい。0.01モル未満の場合には、溶液の抵抗が大きく、電流を定常的に流しにくくなり、更に充放電の容量が小さくなる可能性がある。一方、2モルを超える場合には、溶液中にリチウム塩が飽和して、リチウム塩を完全に溶解させることが困難となる。

本発明において、上記リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる溶液にベンゼン環とカルボニル基を同時に分子内に有する有機化合物を添加する。

この有機化合物を添加することにより、以下のような現象が生じていると考えられる。リチウム二次電池を充電すると負極側にリチウムが電析す

る。この電析リチウム表面に上記有機化合物が吸着し、一種のイオン伝導性の被膜を形成する。該有機化合物が有するカルボニル基は、電析リチウムへの吸着活性が大きく、逆にベンゼン環は、吸着活性が小さい。電析リチウムへの吸着活性が異なる2種の官能基を有するため、該有機化合物は、エネルギーレベルにバラツキのある電析リチウム表面に対して、均一な強さで吸着した被膜を形成する。

上記均一に吸着した被膜が、電解液と電析リチウムとの反応を阻止する。そのため、リチウムの不働態化やスポンジ状の析出が抑制され、負極の充放電クーロン効率や寿命性能が向上する。

上記有機化合物としては、炭酸ジフェニル、ベンゾフェノン、安息香酸フェニル、9-フルオノレン、ジベンジルケトン、3-フェニルアセチルアセトン、ジベンゾイルメタン、ベンジル、4-ベンゾイルビフェニル、あるいはこれらのベンゼン環に置換基を有する誘導体等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を使用する。なお、

上記置換基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等である。例えば、上記のベンゼン環に置換基を有する誘導体として、ベンゾフェノンにメチル基を導入した4,4'-ジメチルベンゾフェノンが挙げられる。

上記有機化合物の添加濃度は、0.005~1.0 mol/lの範囲が望ましい。添加濃度が0.005 mol/l未満では、有機化合物を添加したことによる効果が非常に小さく、一方、1.0 mol/lを超える場合には、逆に充放電クーロン効率や寿命性能が低下してしまう。

(発明の効果)

本発明によれば、リチウム二次電池のリチウム負極における充放電クーロン効率及び寿命性能を向上させる電解液を提供することができる。これは、有機溶媒によりリチウム塩を溶解した電解液に、ベンゼン環とカルボニル基とを同時に分子内に有する有機化合物を添加したためである。

(実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1.

Cu線を試料極、Li箔を対極、Li線を照合電極として、これらをビーカー型セルに組付けた。電解液には、添加剤としての炭酸ジフェニルを0.5 mol/l、リチウム塩としての過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)を1.0 mol/l溶解させたプロピレンカーボネート溶液を用いた。この電解液中において、Liを上記Cu線に電析させて、Liの負極特性を調べた。すなわち、まず1 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で30分間Liを電析させて充電した後、直ちに同じ電流密度でLiを溶解させて放電した。なお、放電の終了は、照合電極に対する試料極の電位が0.5 Vに達した時点とした。この充放電サイクルを繰り返し行い、各サイクルでの放電容量を測定した。そして、充電電気量に対する放電容量の割合、すなわちクーロン効率を求めた。

第1図は、Li極のクーロン効率とサイクル数との関係を示す図であり、図中aは本発明の上記電解液を用いた場合であり、またS1は比較例とし

て添加剤を含まない1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/プロピレンカーボネートを電解液とした場合である。

第1図より明らかなように、炭酸ジフェニルを添加した本発明の電解液を使用することにより、Li極のクーロン効率及び寿命性能を著しく向上させることがわかる。

#### 実施例2.

添加剤として表に示すような有機化合物をそれぞれ0.02 mol/l添加した以外は実施例1と同様にして5種類の電解液を調製した(表の試料No b~f)。これらの電解液を用いて実施例1と同様にしてLi極の充放電特性を測定した。

表

試料No	添 加 剤
b	ベンゾフェノン
c	安息香酸フェニル
d	9-フルオノレン
e	4,4'-ジメチルベンゾフェノン
f	ジベンジルケトン

第2図は、Li極のクーロン効率とサイクル数と

の関係を示す図であり、図中b～fは本発明の上記電解液を用いた場合（表中の試料bと対応する）であり、またS1は比較例として添加剤を含まない1mol/l LiClO<sub>4</sub>/プロピレンカーボネートを電解液とした場合である。

第2図より明らかなように、添加剤を添加した本発明の電解液を使用することにより、Li極のクーロン効率及び寿命性能を著しく向上させることがわかる。

#### 実施例3.

スルホランに炭酸ジフェニル0.5mol/lと過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)1.0mol/lとを溶解して本発明の電解液を調製した。この電解液を用いて実施例1と同様にしてLi極の充放電特性を測定した。

第3図は、Li極のクーロン効率とサイクル数との関係を示す図であり、図中gは本発明の上記電解液を用いた場合であり、またS2は比較例として添加剤を含まない1mol/l LiClO<sub>4</sub>/スルホランを電解液とした場合である。

第3図より明らかなように、本発明の電解液を

使用することにより、Li極のクーロン効率及び寿命性能を著しく向上させることがわかる。

#### 実施例4.

プロピレンカーボネートにベンゾフェノン0.02mol/lとテトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)1.0mol/lとを溶解して本発明の電解液を調製した。この電解液を用いて実施例1と同様にしてLi極の充放電特性を測定した。

第4図は、Li極のクーロン効率とサイクル数との関係を示す図であり、図中hは本発明の上記電解液を用いた場合であり、また、S3は比較例として添加剤を含まない1mol/l LiBF<sub>4</sub>/プロピレンカーボネートを電解液とした場合である。

第4図より明らかなように、本発明の電解液を使用することにより、Li極のクーロン効率及び寿命性能を著しく向上させることがわかる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図ないし第4図は、本発明の電解液を用いた場合のLi極のクーロン効率と充放電サイクル数

との関係を示す図である。

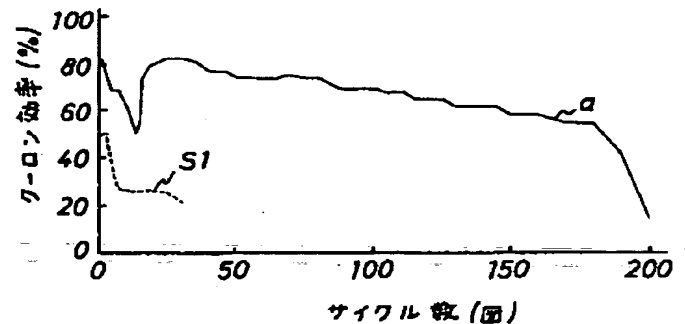
特許出願人

株式会社豊田中央研究所

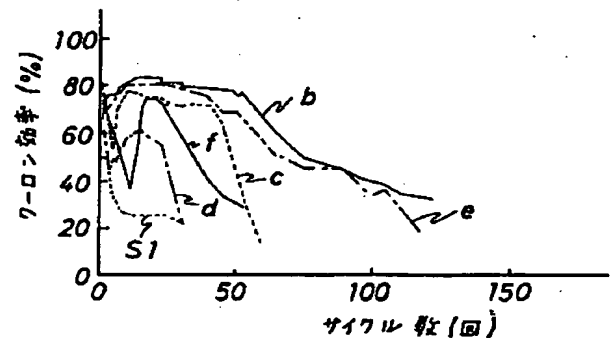
代理人

弁理士 高橋 祥 樹

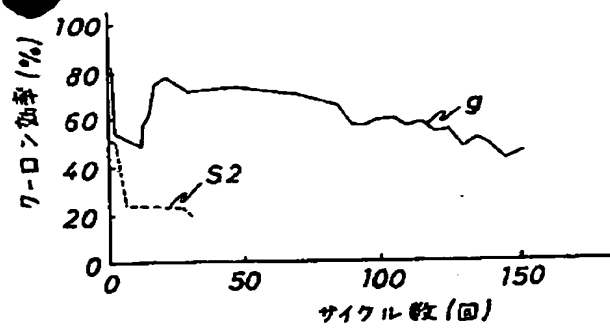
(外2名)



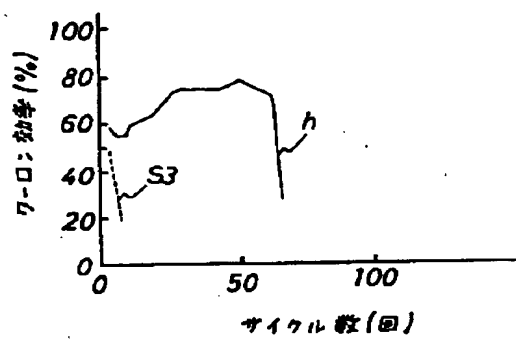
第1図



第2図



第3図



第4図